

Origen y distribución de Tierras Raras (REEs) en el agua y los sedimentos de la Laguna de El Hito (Cuenca, España Central)

Origin and distribution of Rare Earth Elements (REEs) in the water and sediments of El Hito Lake (Cuenca, Central Spain)

Yolanda Sánchez-Palencia¹, Juan F. Llamas¹, Trinidad de Torres¹, José E. Ortiz¹, Pablo Higuera² y José María Esbri²

¹ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid (UPM). C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. e-mail: my.sanchez-palencia@alumnos.upm.es, juan.llamas@upm.es, trinidad.torres@upm.es y joseeugenio.ortiz@upm.es.

² Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, EUP Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, 13400 Almadén. e-mail: pablo.higuera@uclm.es y josemaria.esbri@uclm.es

ABSTRACT: *Determination of Rare Earth Elements (REEs) in the waters and sediments of El Hito Lake and its drainage basin was carried out. Distribution maps for REEs concentrations show increasing values in the lake sediments from the center to the eastern edge reaching 166.5 mg/kg. In the drainage basin, higher values were observed with a maximum of 350.9 mg/kg in the southern part. Concentrations in the water were considerably lower with a maximum value of 1.3 µg/L. Ce, La and Nd were the most abundant elements. When normalized REE concentrations against NASC (North American Shale Composite), a positive anomaly of Eu in the water and of Nd in the sediments (lake and basin) was observed. The (La/Gd)_{NASC} and (La/Yb)_{NASC} ratios determined the predominance of light REE (LREE) over medium (MREE) and heavy REE (HREE).*

Key-words: *Rare Earth Elements, lacustrine sediments and water, Eu anomaly, sulfates*

RESUMEN: *Se llevó a cabo el estudio de Tierras Raras (REEs) del agua y los sedimentos de la Laguna de El Hito así como de su cuenca de recepción. Los mapas de distribución de las concentraciones de REE en los sedimentos de la laguna mostraron valores crecientes desde el centro hacia el margen este alcanzando 166.5 mg/kg. En la cuenca se midieron valores más elevados llegando hasta 350.9 mg/kg en la mitad sur. Los valores en el agua fueron notablemente inferiores, con un máximo de 1.3 µg/L. El elemento más abundante fue el Ce seguido del Nd. Se normalizaron las concentraciones de REEs frente a las del NASC (North American Shale Composite), observándose una anomalía positiva de Eu en el agua, así como de Nd en los sedimentos (laguna y cuenca). Mediante los índices (La/Gd)_{NASC} y (La/Yb)_{NASC} se determinó el predominio de las REEs ligeras (LREEs) frente a las medias (MREE) y pesadas (HREE).*

Palabras clave: *Tierras Raras, sedimentos lacustres y aguas, anomalía de Eu, sulfatos*

Geogaceta, 55 (2014)
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción:
Fecha de revisión: (a rellenar por los editores)
Fecha de aceptación: (a rellenar por los editores)

Introducción

El estudio de la distribución de tierras raras (REE) en el agua y los sedimentos permite obtener información sobre procesos geológicos, ya que estos elementos presentan un comportamiento coherente y predecible (Leybourne *et al.*, 2000).

Presentan gran sensibilidad a cambios de pH, condiciones redox y reacciones de absorción/desorción por lo que las REEs son útiles como trazadores de procesos geoquímicos y cambios ambientales que tienen lugar en el agua y los sedimentos de

sistemas acuáticos (Sholkovitz, 1992; Borrego *et al.*, 2004).

Tradicionalmente se han aplicado al estudio de las aguas subterráneas y aguas ácidas (Johannesson, *et al.*, 1997; Dia *et al.*, 2000; Leybourne *et al.*, 2000).

Las REEs son un grupo de 14 elementos trivalentes y con un comportamiento geoquímico similar, aunque el Ce y el Eu pueden presentar diferente valencia: Ce⁴⁺ (menos soluble, en ambientes oxidantes) y Eu²⁺ (más soluble, en ambientes muy reductores)

Se agrupan en REEs ligeras (LREEs), del La al Eu, y REEs pesadas (HREEs), del Gd al Lu

(Zhang *et al.*, 1998). Para un estudio más detallado se consideran las relaciones (La/Gd)_{NASC} y (La/Yb)_{NASC} teniendo en cuenta el grupo de las REEs medias del Nd al Gd (Sholkovitz, 1995).

Los sedimentos de una cuenca se componen de una mezcla compleja de fragmentos de minerales y rocas resultantes de la meteorización, material biológico y sustancias orgánicas. Cada componente tiene unas concentraciones de elementos traza características, por lo que determinar la distribución de REEs puede constituir una herramienta importante para caracterizar el origen de los materiales depositados y los

procesos sedimentarios (Zhang *et al.*, 1998).

El objetivo de este estudio ha sido analizar la concentración y distribución de REEs en el agua y los sedimentos de la Laguna de El Hito (LH), así como en los suelos de la cuenca de recepción para determinar en qué medida pueden contribuir a una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en la laguna.

Situación geográfica y geológica

La Laguna de El Hito (LH) (350 ha) se encuentra entre los municipios de El Hito y Montalbo (Cuenca). Es un humedal efímero salino desecado estacionalmente, pudiendo alcanzar ca. 60 cm de lámina de agua en los períodos más húmedos. Posee una cuenca de recepción de 47 km² a la que llegan aportes hídricos procedentes de las precipitaciones y de las aguas subterráneas (Sastre *et al.*, 2008). Esta zona fue declarada Reserva de la Biosfera de la Mancha Húmeda por la UNESCO en 1981.

La LH y su cuenca de recepción, se desarrollan sobre materiales del Mioceno inferior-medio de la Depresión Intermedia. Tras el vaciado erosivo de buena parte del relleno neógeno, se desarrolló una zona deprimida que, tentativamente, se interpreta como un poljé, a favor de, al menos una falla que define el escarpe morfológico de Montalbo.

El funcionamiento endorreico de la laguna salina de El Hito es la representación actual de un proceso, que a mayor escala, tuvo lugar en la Depresión Intermedia tras el desarrollo de la fase Castellana de la Orogenia Alpina. Este proceso produjo el cierre de la cuenca y favoreció la disolución y el depósito de las sales de la Fm. Margas arcillas y yesos de Villalba de la Sierra de edad Cretácico terminal-Paleógeno inferior (Meléndez *et al.*, 1985) que, posteriormente sufrirán nuevos procesos de disolución y depósito durante las distintas reactivaciones menores de la cuenca (Torres y Zapata, 1986).

Material y Métodos

El muestreo del agua de la LH se realizó en la época húmeda según una malla de 500 m (E-O) x 300 m (N-S) con un total de 29 muestras repartidas en 5 transectos, en las que se midieron *in situ*: T°, pH y potencial redox. También se valoraron sulfatos por el método gravimétrico con BaCl₂.

Durante el estiaje se realizó un muestreo de los sedimentos de la laguna según una malla de 500 m (E-O) x 150 m (N-S) con un total de 77 muestras en 8 transectos. Los sedimentos de la cuenca se recogieron según cuadrículas de 1 km² resultando un total de 47 muestras.

Las muestras se sometieron a una digestión total con HCl, HNO₃, HClO₄ y HF. El análisis multi-elemental se realizó mediante ICP-MS en la Escuela de Ingeniería de Minas e Industriales de Almadén y ACTLABS, con límites de detección en el orden de 0,01 mg/kg.

Resultados y discusión

REEs en el agua de la laguna

La concentración total de REEs en las muestras de agua osciló entre 0.19 µg/L y 1.3 µg/L. El orden de abundancia en el que aparecieron fue: Ce>La>Nd>Sm>Gd>Pr>Dy>Eu>Er>Yb>Tb>Ho>Lu>Tm.

Las LREEs y las HREEs presentaron una distribución muy similar, con valores máximos en la zona suroeste y mínimos en la mitad norte y sureste (Fig. 1A y 1B). Las concentraciones de las LREEs fueron superiores a las HREEs con un valor promedio de 0.4 µg/L, oscilando entre 1.15 µg/L y 0.16 µg/L (Fig. 1A). El valor medio de las HREEs fue 0.05 µg/L, oscilando entre 0.022 µg/L y 0.16 µg/L (Fig. 1B).

Dado que las muestras no se filtraron, el contenido de REEs analizado incluyó también la fracción particulada. La mayor abundancia de LREEs se podría explicar por los valores de pH medidos en la laguna, comprendidos entre 7.8 y 10.3, típicos de zonas con alta concentración en sales. Esto puede dar lugar a que la mayoría de las LREEs se encuentren en la materia particulada (MP) frente a las HREEs que estarían disueltas (Sholkovitz, 1992).

Las concentraciones de REEs se normalizaron respecto al NASC (North American Shale Composite, Taylor y McLennan, 1985), observándose un patrón de distribución enriquecido en MREEs (Fig. 2A) con una concentración de Eu mucho más alta que el resto de REEs.

Para confirmar la anomalía de Eu en los perfiles de la LH, se comparó su concentración con la de las REEs más próximas (Sm y Gd), empleando la fórmula de Slack *et al.* (2004) $Eu/Eu^* = [Eu]/\sqrt{[Sm] \times [Gd]}$. Los resultados corroboran la existencia de una anomalía positiva de Eu (Fig. 3), presentando los valores más altos en el perfil V, situado al Este de la laguna. Esto puede deberse a la formación de complejos de Eu con los sulfatos que están presentes en altas concentraciones en el agua de la laguna (2600 mg/L de media), lo que le permitiría seguir en disolución con el rango de pH medido en el agua de la laguna (Wood, 1990).

Cabe resaltar que el Ce presentó concentraciones elevadas en el agua, en comparación con el resto de REEs, aunque en las curvas normalizadas apenas se observaron diferencias respecto a otros elementos (Fig. 2). Se realizó el cálculo de la anomalía de Ce mediante la fórmula: $Ce/Ce^* = Ce_{NASC} / (La_{NASC} \times Pr_{NASC})^{1/2}$, obteniéndose valores superiores a la unidad en prácticamente todas las muestras, lo que indicaría ciertas condiciones reductoras (López-González *et al.*, 2005). Como han indicado Sánchez-Palencia *et al.* (2015), a pesar de que la lámina de agua de la laguna es inferior a 1 m, hay evidencias de descomposición de algas y plantas acuáticas generándose una capa de aspecto sapopélico.

Las relaciones (La/Gd)_{NASC} y (La/Yb)_{NASC} muestran la variación de concentración entre los grupos de REE ligeras, medias y pesadas (López-González *et al.*, 2005). Los valores medios de estos índices fueron 0.73 y 1.4 respectivamente. Los resultados (Fig. 3) indicaron un mayor enriquecimiento en REEs medias sobre las ligeras, que coincide con la anomalía positiva de Eu. Se observó también un cierto enriquecimiento de RREs ligeras sobre las pesadas.

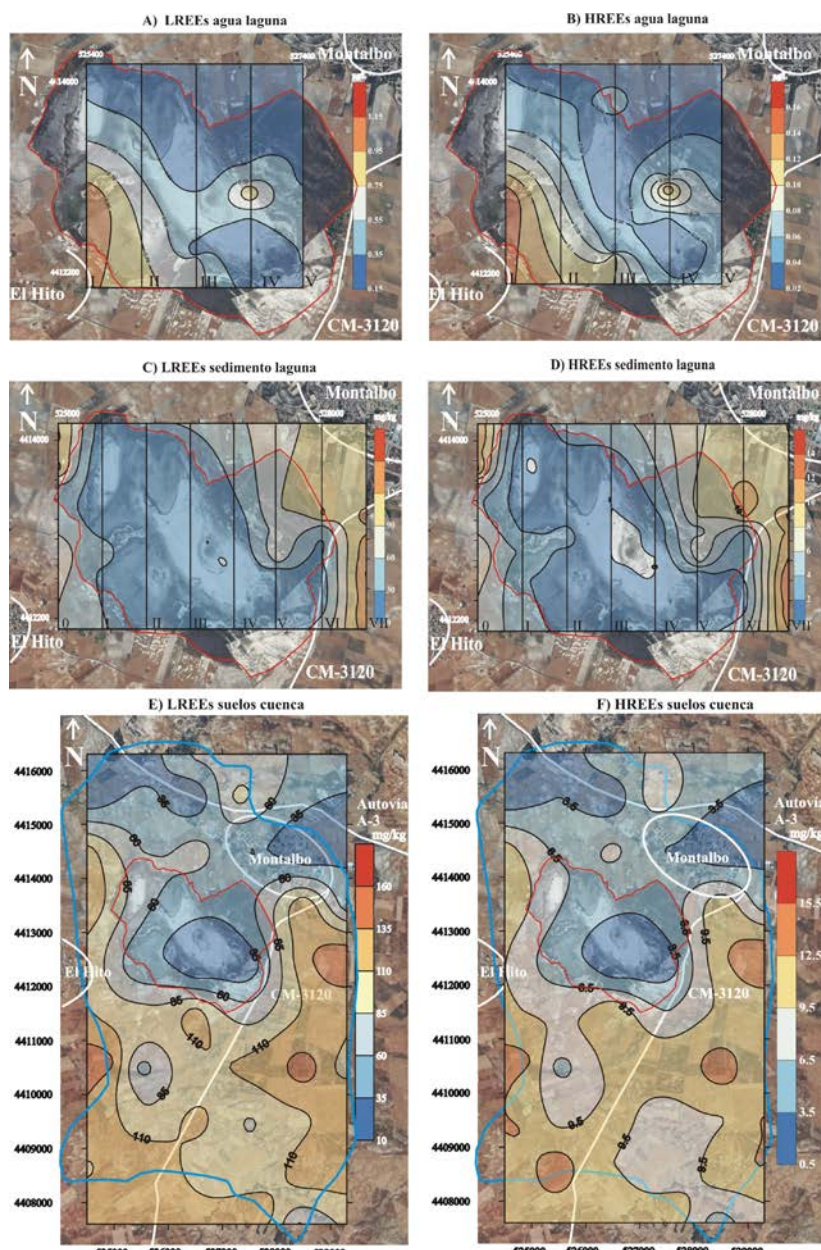


Fig. 1.- Mapas de distribución de REEs: A) LREEs en el agua de la laguna; B) HREEs en el agua de la laguna; C) LREEs en los sedimentos de la laguna; D) HREEs en los sedimentos de la laguna; E) LREEs en los suelos de la cuenca; F) HREEs en los suelos de la cuenca. Se ha representado el contorno de la laguna (rojo) y los perfiles de recogida de muestras.

Fig. 1.- REEs distribution maps: A) LREEs in the lake water; B) HREEs in the lake water; C) LREEs in the lake sediments; D) HREEs in the lake sediments; E) LREEs in the basin soils; F) HREEs in the basin soils. The lake has been drawn (red), together with the sampling transects.

aunque con valores relativamente cercanos a 1. Cabe mencionar la muestra III-7 (parte central de la laguna), que tiene un enriquecimiento de LREEs (Fig. 3), pudiendo estar ligada a condiciones reductoras (cf. Sánchez-Palencia *et al.*, 2015).

REEs en los sedimentos de la laguna

La concentración total de las REEs en las muestras de sedimentos de la laguna osciló entre 1.2 mg/kg y 166.5 mg/kg, valores altos en comparación

con los del agua, indicando que sólo una fracción pequeña de las REEs se encuentra disuelta. El orden de abundancia en el que aparecieron fue: Ce>La>Nd>Pr>Sm>Gd>Dy>Er>Yb>Eu>Ho>Tb>Tm>Lu, similar al del agua y prácticamente igual al de la cuenca.

Las LREEs también presentaron una concentración superior a las HREEs, con un valor promedio de 42.4 mg/kg, oscilando entre 152.9 mg/kg en la zona este (perfil VII) y 1.2 mg/kg en la parte central (perfil III; Fig. 1C). El valor medio de las HREEs fue 3.9 mg/kg, oscilando entre 14.1 mg/kg (perfil VII) y 0 mg/kg (perfiles III y IV; Fig. 1D).

Las concentraciones de REEs normalizadas respecto al NASC tienen un patrón de fraccionamiento enriquecido en LREE (Fig. 2B). En este caso no se observan valores anormalmente elevados de Eu, como ocurría en el agua de la laguna, sino más bien cierto empobrecimiento respecto al resto de MREE.

Como ya se ha comentado, el Eu al mantenerse en disolución acompañado por los sulfatos, se empobrece relativamente al resto de REEs en el sedimento. Son estos mismos sulfatos los que al ir precipitando en el centro de la laguna debido a la desecación, disminuyen (por dilución) el resto de REEs en el sedimento a excepción del Eu que, al encontrarse acompañado, también se concentra en este lugar dando posiblemente la anomalía positiva detectada en el perfil IV (Fig. 4).

Se calculó la anomalía de Ce, estando la mayoría de los valores estaban próximos a 1 (Fig. 4). No obstante, hubo casos con cierta anomalía positiva, principalmente en el centro de la laguna (perfiles III y IV; Fig. 4).

Las relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ indicaron mayor enriquecimiento en LREEs sobre el resto de REEs (Fig. 4), superando solo ligeramente a las MREEs. Los valores medios de estos índices fueron 1.2 y

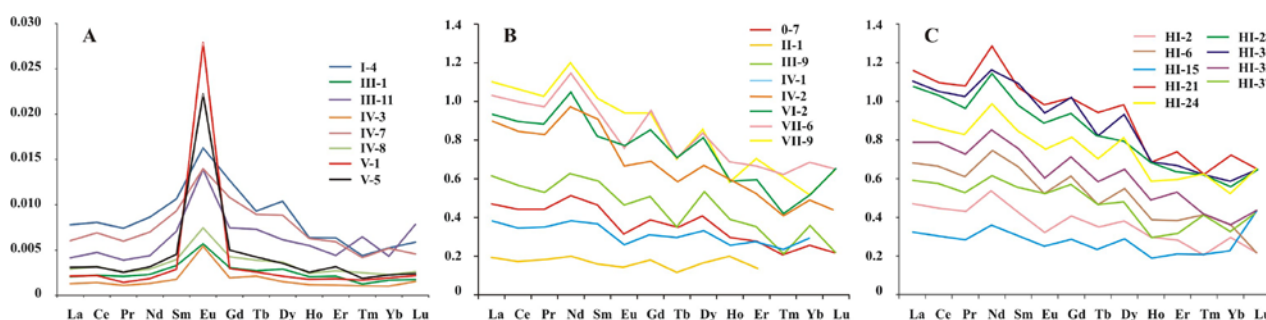


Fig. 2.- Valores de REEs normalizados respecto al NASC en muestras representativas de A) agua de la laguna; B) sedimentos de la laguna; C) suelos de la cuenca.

Fig. 2.- NASC-normalized REE values in selected samples from A) lake water; B) lake sediments; C) basin soils.

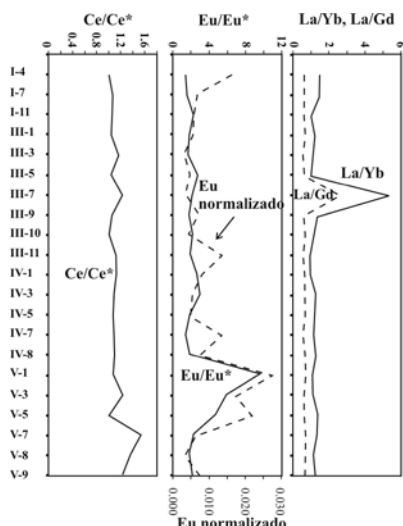


Fig. 3.- Valores en el agua de la laguna de: anomalía de Ce, anomalía de Eu y valores de Eu normalizado, y relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$.

Fig. 3.- Lake water values of: Ce anomaly, Eu anomaly and Eu normalized values, and $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios.

1.8 respectivamente.

REEs en suelos de la cuenca

La concentración total de las REEs en las muestras de suelo de la cuenca osciló entre 23.6 mg/kg y 350.9 mg/kg. El orden de abundancia fue: $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > Lu > Tm$, similar al del

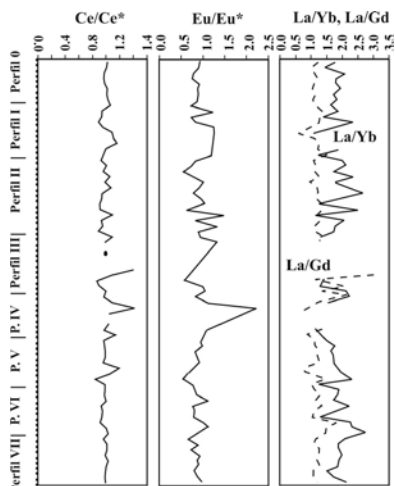


Fig. 4.- Valores en los sedimentos de la laguna de: anomalía de Ce, anomalía de Eu, y relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$.

Fig. 4.- Lake sediment values of: Ce anomaly, Eu anomaly, and $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios.

agua y prácticamente igual al de los sedimentos de la laguna.

Las LREEs mostraron una concentración superior a las HREEs,

con un valor promedio de 89.7 mg/kg, oscilando entre 160 mg/kg en la parte sur y este, y 10.9 mg/kg en la zona norte y central (Fig. 1E). El valor medio de las HREEs fue 8.4 mg/kg, oscilando entre mg/kg 0.8 mg/kg y 15.5 mg/kg (Fig. 1F). Los valores medios son aproximadamente el doble de los del sedimento de la laguna, tal y como puede observarse en la Fig. 1C, lo que tentativamente puede explicarse por el hecho de que los materiales miocenos de la cuenca constituyen el área fuente de los sedimentos de la laguna y el proceso de transporte por disolución no es total. Además la precipitación preferente de sulfatos y carbonatos podría generar un efecto de dilución.

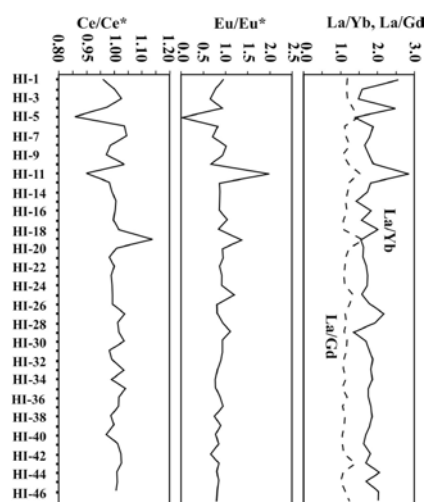


Fig. 5.- Valores en los suelos de la cuenca de: anomalía de Ce, anomalía de Eu, y relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$.

Fig. 5.- Basin soil values of: Ce anomaly, Eu anomaly, and $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios

Las concentraciones normalizadas de las REEs respecto al NASC mostraron unos patrones de distribución muy similares a los del sedimento de la laguna (Fig. 2C) con un enriquecimiento en LREE y en Nd. Al igual que en los sedimentos de la laguna, el Eu aparece empobrecido respecto al resto de MREE.

Se realizó el cálculo de la anomalía de Ce pero no se observó anomalía positiva ni negativa, estando los valores próximos a 1 (Fig. 5).

Las relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ (Fig. 5) indicaron mayor enriquecimiento en LREEs sobre el resto y al igual que las muestras de la laguna se obtuvieron unos valores medios de 1.2 y 1.8, respectivamente.

Conclusiones

El estudio de las RREs en la zona de El Hito complementa el conocimiento de la evolución de la laguna. La distribución espacial de las concentraciones de REEs en los suelos de la cuenca mostraron máximos en el margen este y en la mitad sur. En los sedimentos de la laguna las concentraciones más elevadas se situaron en los márgenes oeste y este (perfiles 0 y VII) y los más bajos en el centro de la laguna (perfiles III y IV) debido al efecto de dilución. En el agua existen mayores concentraciones en la parte suroeste.

Predominaron las LREEs frente a HREEs en todos los casos. Los más abundantes fueron el Ce, La y Nd en aguas, sedimentos y suelos.

Las REEs normalizadas frente al NASC mostraron anomalía positiva de Eu en el agua, pudiendo deberse a la formación de complejos con los sulfatos disueltos. En suelos y sedimentos se observó cierta anomalía positiva de Nd y una pequeña anomalía negativa de Eu en consonancia con el agua.

Los índices $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ mostraron un predominio de las LREEs sobre las medias y pesadas en los sedimentos de la laguna y los suelos de la cuenca. Sin embargo, en el agua de la laguna predominaron las MREEs.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por el Proyecto de ENRESA P0079000214. Agradecemos a José Luis R. Gallego y a un revisor anónimo las sugerencias.

Referencias

- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2004). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045-1053.
- Dia, A., Gruau, G., Olivié-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J. y Curmi, P. (2000). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4131-4151.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J. y Hodge, V.F. (1997). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3605-3618.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R. y Hall, G.M. (2000). *Applied Geochemistry* 15, 695-723.

- López-González, N., Borrego, J., de la Rosa, J., Grande, J.A., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2005). *Geogaceta* 38, 151-154.
- Meléndez, A., Meléndez, F., Portero, J. y Ramírez, J. (1985). En: *6th IAS European Meeting Lérida*, 187-213.
- Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J.E. y Torres, T. (2015). *Geogaceta* 58, 103-106.
- Sastre, A., Martínez, S., Jurado, A. y Acaso, E. (2008). En: *IX Simposio de Hidrogeología: Asociación Española de Hidrogeólogos*, 305-314.
- Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77-84.
- Sholkovitz, E.R., (1995). *Aquatic Geochemistry* 1, 1-43.
- Slack, J.F., Jeanine, M., Schmidt, J.M. y Dumoulin, J.A. (2004). *U.S. Geological Survey Open-file Report* 2004-1371
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, 307 p.
- Torres, T. y Zapata, J.L. (1986). *Acta Geológica Hispánica* 21-22, 437-442.
- Wood, S.A. (1990) *Chemical Geology* 82, 159-186.
- Zhang, C., Wang, L., Zhang, S. y Li, X. (1998). *Applied Geochemistry* 13, 451-462.